

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-029318

(43)Date of publication of application : 02.02.1999

(51)Int.Cl.

C01B 33/152  
B01J 13/02

(21)Application number : 10-016723

(71)Applicant : NIPPON MILLIPORE KK

(22)Date of filing : 29.01.1998

(72)Inventor : ONO HIDEO  
TAKAHASHI KOJI

(30)Priority

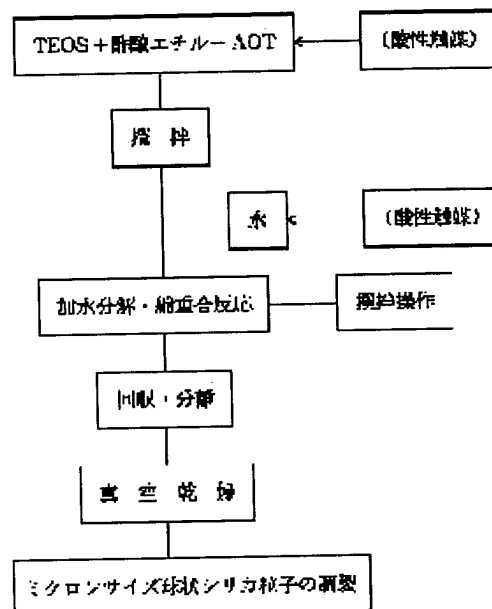
Priority number : 09130548 Priority date : 06.05.1997 Priority country : JP

## (54) SPHERICAL SILICA PARTICLE OF MICROSIZE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simple and efficient method for producing spherical silica particles of microsize by using an water-in-oil type emulsion obtained by solubilizing water or an aqueous solution and to obtain spherical silica particles of new structure prepared by the method.

SOLUTION: The spherical silica particles of microsize have a core/shell structure with a concentration gradient structure in which the outer peripheral part is a shell, the central part is hollow and the shell is dense at the outside and is made coarser as it reaches the interior. This method for producing the spherical silica particles comprises mixing a concentrated mixed solution containing a tetraalkoxysilane in a low polar organic solvent as a continuous phase with water or an aqueous solution as a disperse phase and an anionic surfactant with stirring to form a water-in-oil type emulsion in which the water or the aqueous solution as the disperse phase is solubilized in the continuous phase in such a way that the water content of the water-in-oil type emulsion is increased, the solubilized water is adjusted to form two phase of combined water and free water and hydrolysis and condensation polymerization are carried out by the solubilized water of the emulsion as a reaction site.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29318

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 B 33/152

B 0 1 J 13/02

識別記号

F I

C 0 1 B 33/152

B 0 1 J 13/02

B

Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-16723

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月29日

(31) 優先権主張番号 特願平9-130548

(32) 優先日 平 9 (1997) 5月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年8月8日  
社団法人化学工学会発行の「化学工学会第30回秋季大会  
研究発表講演要旨集 第3分冊」に発表

(71) 出願人 390041450

日本ミリボア株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者 小野 秀夫

山形県米沢市下花沢1丁目13-12

(72) 発明者 高橋 幸司

山形県米沢市松が岬3丁目1-21

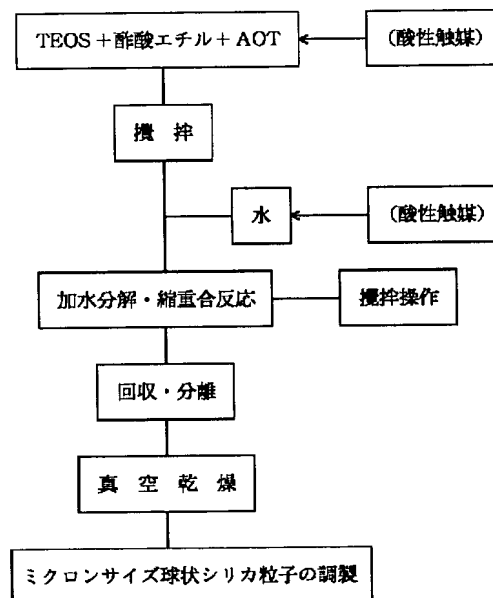
(74) 代理人 弁理士 大津 洋夫

(54) 【発明の名称】 ミクロンサイズの球状シリカ粒子とその製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを用いた、簡便かつ効率の良いミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法及び、それによって調製される新しい構造の球状シリカ粒子の提供。

【解決手段】 外周部が殻、中心部が中空で、殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもったコア・シェル構造であるミクロンサイズの球状シリカ粒子。連続相としての極性の低い有機溶媒中にまた、テトラアルコキシランを含有させた濃厚混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合、攪拌することで、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成するが、この際当該油中水型エマルジョンの含水率を高くして可溶化水が結合水と自由水の二相となるように調整し、そのエマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせる該球状シリカ粒子の製造法。



ミクロンサイズ球状シリカ粒子の具体的製造手順

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラアルコキシシランと水とで起こす加水分解と縮重合反応により合成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子であって、当該シリカ粒子を構成する殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもつようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子。

【請求項2】 テトラアルコキシシランと水とで起こす加水分解と縮重合反応により合成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子であって、外周部が殻で中心部が中空であることを特徴とするコア・シェル構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子。

【請求項3】 テトラアルコキシシランと水とで起こす加水分解と縮重合反応により合成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子であって、外周部が殻で中心部が中空であり、当該殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもったコア・シェル構造にしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子。

【請求項4】 テトラアルコキシシランと水または水溶液とで起こす加水分解と縮重合反応により合成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子であって、外周部が殻で中心部の中空に水または水溶液が内包しており、当該外周部の殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもった内殻水内包型ミクロンサイズの球状シリカ粒子。

【請求項5】 連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水を可溶化した油中水型エマルジョンを形成し、その油中水型エマルジョンに内包した可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせ、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法。

【請求項6】 連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた濃厚混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成するが、この際当該油中水型エマルジョンの含水率を高くして可溶化水が結合水と自由水の二相となるように調整し、その含水率の高い油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせることにより外周部が殻で中心部が中空のコア・シェル構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法。

【請求項7】 連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた濃厚混合溶液にアニオン性界面活性剤をよく溶解してお

き、この混合溶液を攪拌操作しながらこの中に分散相としての水または水溶液を混入して、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成するようになし、時間の経過にともなって更に攪拌操作を調整することによって、油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応を進行させてミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法。

【請求項8】 連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた濃厚混合溶液にアニオン性界面活性剤をその濃度を調整しながらよく溶解しておき、この混合溶液を攪拌操作しながらこの中に分散相としての水または水溶液を混入して、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成するが、水または水溶液の混入の仕方と攪拌操作の仕方を調整することによって分散状態になった油中水型エマルジョンの含水率を高くして、その可溶化水が結合水と自由水の二相状態となるまで膨くらませたうえ、当該含水率の高い油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせることにより外周部が殻で中心部が中空のコア・シェル構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法。

【請求項9】 連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水を可溶化した油中水型エマルジョンを形成し、その油中水型エマルジョンに内包した可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせ、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法において、連続相および／または分散相に可溶な酸性物質を触媒として添加することにより短い反応時間で安定にミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とする請求項5、請求項6、請求項7又は請求項8に記載するミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法。

【請求項10】 連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水を可溶化した油中水型エマルジョンを形成し、その油中水型エマルジョンに内包した可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせ、単分散ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法において、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成する際の攪拌操作は、高

回転にし、その含水率の高い油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応を進行させる際の攪拌操作は、反応初期の液-液状態では高回転に、反応中期の粒子形成過程では回転数を段階的に落とし、反応終期の固-液状態ではエージングすることにより、収率よくミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とする請求項4、請求項5、請求項6、請求項7又は請求項8に記載のミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法。

【請求項11】 連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水を可溶化した油中水型エマルジョンを形成し、その油中水型エマルジョンに内包した可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせ、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法において、連続相および／または分散相に可溶性酸性物質を触媒として添加するとともに、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成する際の攪拌操作は、高回転にし、その含水率の高い油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応を進行させる際の攪拌操作は、反応初期の液-液状態では高回転に、反応中期の粒子形成過程では回転数を段階的に落とし、反応終期の固-液状態ではエージングすることにより、短い反応時間で収率よく安定したミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とする請求項4、請求項5、請求項6、請求項7又は請求項8に記載のミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法。

【請求項12】 反応物質であるテトラアルコキシシランが、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランのいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10又は請求項11に記載のミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法。

【請求項13】 アニオン性界面活性剤が、カルボン酸塩型、スルホン酸塩型、リン酸塩型のアニオン性界面活性剤のいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10又は請求項11に記載のミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、従来より液晶表示スペーサー、セラミック原料、クロマトグラフィー用充填剤、精密研磨剤などと半導体産業、医薬品産業、先端材

料産業、環境産業など種々の分野に利用することが期待される新しい構造の球状シリカ粒子の開発と、その新しい製造法に関する。更に詳しくは、水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを用いて、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法と、それによって調製される新しい構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子に関する発明である。

【0002】

【従来の技術】従来より代表的な単分散シリカ微粒子の製造法として、金属アルコキシド法がある。この製造法は、ストーベル(Stober)らが提案した方法で、テトラアルコキシシラン(以下TEOS等と記載する。)をエタノール溶媒中で、アンモニアを触媒として加水分解と縮重合反応により比較的容易に得られる(J. Colloid of Interface Sci., 26 62(1968))。しかしながら、得られる粒子のほとんどがサブミクロンサイズオーダーもしくはそれ以下である。この方法では、ミクロンサイズの単分散シリカ微粒子を得ることはできない。

【0003】また、近年、逆ミセルを反応場とする金属酸化物微粒子合成法が開発され(Yamauchi et al., 1989; Espiard, et al., 1990; Hirai, et al., 1992)、シリカに関してもナノメートルサイズの超微粒子の合成例が報告されている。この合成法は、非極性の溶媒を連続相とし、界面活性剤と、触媒としてアンモニアを含む水を分散相として逆ミセルを形成し、これに反応物質であるテトラアルコキシシラン(TEOS等)を希薄な濃度で加えて微粒子合成を行う方法である。しかし、この方法は、反応物質のテトラアルコキシシラン(TEOS等)の濃度が希薄な条件でおこなわれているため、工業化には適していないうえ、水と界面活性剤のモル濃度比を表す含水率が( $W_o = [\text{水}] / [\text{界面活性剤}]$ )、いずれも12以下の小さな結合水だけでおこなわれているため、ナノメートルサイズのシリカ微粒子の合成しかおこなわれていない。

【0004】このように、従来の金属アルコキシド法や、逆ミセル法による単分散シリカ微粒子の製造法では、サブミクロンサイズ領域やナノメートルサイズ領域のシリカ粒子の調製はできても、一回の操作と反応でミクロンサイズの単分散シリカ粒子の調製をすることはできなかった。

【0005】しかし、単分散シリカ微粒子は、種々の分野での応用が期待されているため、シリカ微粒子の粒径も多様なサイズが要求されている。例えば液晶表示スペーサーとしてや、医薬材料として利用する場合等、用途によってはミクロンサイズのシリカ粒子への需要も大きいものがある。

【0006】そこでミクロンサイズオーダーのシリカ粒子を調製する場合には、現在ボガシュ(Bogush)らの提案したシード粒子成長法が用いられている。この製法

は、前記の製法等で得られたサブミクロンサイズのシリカ粒子をシード粒子として所定量のテトラアルコキシシラン（TEOS等）とエタノールとアンモニアと水とを添加し、段階的に成長させる方法である（Bogush et al., J. Non-Crystal. Solids, 104, 95., 1988）。

【0007】更に最近は、当該シード粒子成長法を利用して、回分操作により単分散性を維持しながら、その反応系のテトラアルコキシシラン（TEOS等）濃度を一定に維持するようにテトラアルコキシシラン（TEOS等）および水を連続的に添加して、段階的に成長させる改良方法が報告されている（Hasegawa et al., 1995; Kimata et al., 1996）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように従来のミクロンサイズのシリカ粒子を調製する製法は、シード粒子を多段階に成長させていく方法で、多段階工程を要するため、操作が煩雑で生産効率が悪く、工業的観点から経済的な方法ではなかった。また、この従来のミクロンサイズのシリカ粒子の製造法は、シリカ粒子の単分散性や球形度や粒子径度の制御が困難で、満足できるレベルにはなっておらず改善が望まれていた。

【0009】本発明者は、スルホこはく酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム（AOT）等のアニオン性の界面活性剤は、極性の低い有機溶媒中で自発的に集合し、かなりの水を可溶化できる性質のあること、また例えば、含水率が12以上に水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンは、その可溶化した水が硫酸基と水和した結合水と、水和に関与しない自由水との二相の状態に分けられることに着目した。そこで本発明者は、油中水型エマルジョンも逆ミセルの一態様であることに注目し、この二相状態の高い含水率での可溶化水を反応場とすることによって、サイズの大きいシリカ粒子が調製できるのではないかと発想し、研究を進めた。その結果、反応物質であるテトラアルコキシシラン（TEOS等）の濃厚溶液を連続相とし、アニオン性の界面活性剤で高い含水率の油中水型エマルジョンの分散相を形成し、その可溶化水を反応場とした一段階の反応で、ミクロンサイズ球状シリカ粒子が合成できるとの技術的知見を得た。

【0010】本願発明は、上記のような技術的知見に基づき、水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを用いてミクロンサイズの球状シリカ粒子をより簡便に且つ効率良く調製することのできる製造方法を具現化するとともに、今までにない新しいタイプのミクロンサイズの球状シリカ粒子を提供することが目的である。つまり、本願発明の製造方法により調製されたミクロンサイズの球状シリカ粒子は、従来の製法では造ることの出来ない新しい構造や特性があることが判明したのである。

【0011】当該本願発明の目的を更に詳しく述べる

と、第1～第4発明は、殻の外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもっており、コア・シェル構造であり、内殻水内包型であるなど従来にない構造をもったミクロンサイズの球状シリカ粒子を提供せんとするものである。

【0012】また第5～第8発明は、水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを用い、その可溶化水を反応場とした一段階の操作と反応で簡便且つ高収率に単分散ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成することを目的とする製造法である。当該第5～第8発明は、第1～第4発明に係る新しい構造をもった多様なミクロンサイズの球状シリカ粒子を簡便に合成調製することを目的とした製造方法である。

【0013】第9発明は、触媒を用いてより短い反応時間で、高収率に安定したミクロンサイズの球状シリカ粒子を製造することを目的とする製造方法である。

【0014】第10発明は、攪拌操作を工夫することにより、高収率に安定したミクロンサイズの球状シリカ粒子を製造することを目的とする製造方法である。

【0015】第11発明は、触媒を用いるとともに攪拌操作を工夫することにより、より短い反応時間で、高収率に安定したミクロンサイズの球状シリカ粒子を製造することを目的とする製造方法である。

【0016】

【課題を解決するための手段】特許を受けようとする第1発明～第4発明は、ミクロンサイズの球状シリカ粒子という物の発明であり、特許を受けようとする第5発明～第13発明は、ミクロンサイズ球状シリカ粒子の製造法の発明である。

【0017】特許を受けようとする第1発明は、テトラアルコキシシランと水とで起こす加水分解と縮重合反応により合成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子であって、当該シリカ粒子を構成する殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもつようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子である。

【0018】本願発明の球状シリカ粒子を構成する殻は、外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもつようにした点が特徴である。また、本願発明として記載するミクロンサイズの球状シリカ粒子は、全ての発明についてその粒径がほぼ1～15 $\mu$ m程度のものであるが、特に好ましい粒径は1～5 $\mu$ mのものである。

【0019】特許を受けようとする第2発明は、テトラアルコキシシランと水とで起こす加水分解と縮重合反応により合成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子であって、外周部が殻で中心部が中空であることを特徴とするコア・シェル構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子である。当該第2発明の球状シリカ粒子は、殻の中心部が中空なコア・シェル構造であることが特徴である。

【0020】特許を受けようとする第3発明は、テトラアルコキシシランと水とで起こす加水分解と縮重合反

底により合成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子であって、外周部が殻で中心部が中空であり、当該殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもったコア・シェル構造にしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子である。当該第3発明の球状シリカ粒子は、その殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造で、中心部が中空なコア・シェル構造にしたことが特徴である。

【0021】特許を受けようとする第4発明は、テトラアルコキシシランと水または水溶液とで起こす加水分解と縮重合反応により合成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子であって、外周部が殻で中心部の中空に水または水溶液が内包しており、当該外周部の殻は外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもった内殻水内包型ミクロンサイズの球状シリカ粒子である。当該第4発明の球状シリカ粒子は、外周部が濃度傾斜構造をもった殻で中心部の中空に水または水溶液が内包した内殻水内包型であることが特徴である。

【0022】特許を受けようとする第5発明は、連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成して、その油中水型エマルジョンに内包した可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせ、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0023】第5発明は、水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを用いて、その油中水型エマルジョンに内包した可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせることにより、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するという新しい製法の基本発明である。本発明の製造法は、第1に水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを用い、その可溶化水を反応場とした一段階の操作と反応でミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成することができるので、従来のシード粒子成長法に比較して非常に簡便で、しかも高収量に製造できる製造法である。第2に、本発明は合成される球状シリカ粒子の径が、事前に形成される油中水型エマルジョンの大きさによって定まる点に特徴がある。しかるに、油中水型エマルジョンの大きさは、界面活性剤や水溶液などの基質濃度を調整したり、界面活性剤に対する水や水溶液の投入割合の調整によって容易に制御が可能なので、容易に生成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子の径を制御することが可能となる。また第3に、油中水型エマルジョンは、容易に単分散状態になりやすいこと、優れた分散安定性がある等の特性があることから、生成する球状シリカ粒子を確実に分散状態にするこ

とができ、しかも分散を非常に安定した状態に維持できるので、生成されるミクロンサイズの球状シリカ粒子を高い球形度をもって合成することができ、しかもその生成される粒子形状の異常もなく、収率も良いものとなる。これら本発明に係る製造法の基本的特徴は、第5～第11発明までの製造法に共通のものである。

【0024】特許を受けようとする第6発明は、連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた濃厚混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成するが、この際当該油中水型エマルジョンの含水率を高くして可溶化水が結合水と自由水の二相となるように調整し、その含水率の高い油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせることにより外周部が殻で中心部が中空のコア・シェル構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0025】第6発明は、コア・シェル構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成する方法である。その最大の特徴は、水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成するに際して、当該油中水型エマルジョンの含水率を高くして可溶化水が結合水と自由水の二相状態となるように調整した点にある。これは、繰り返し実験例とその反応機構の検討から、シリカ粒子は油中水型エマルジョンに内包した可溶化水の界面で反応（TEOS等の加水分解と縮重合）がおこっているものと考えられ、自由水の部分では反応（TEOS等の加水分解と縮重合）が起こらないものと考えられるからである。この新しい知見に基づき、繰り返し実験をした結果、自由水の部分が反応しておらず中空となり、コア・シェル構造になることを確認して、本発明に係る製造法を完成した。このようなコア・シェル構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子は、従来なかった新たな構造の球状シリカ粒子である。

【0026】特許を受けようとする第7発明は、連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた濃厚混合溶液にアニオン性界面活性剤をよく溶解しておき、この混合溶液を攪拌操作しながらこの中に分散相としての水または水溶液を混入して、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成するようになし、時間の経過にともなって攪拌操作を調整することによって、油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応を進行させてミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0027】第7発明は、実際に製造する際の作業工程

に沿って、時系列に製造手順を具体化したミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法である。つまり、この製造法上の主なポイントは、まず連続相の有機溶媒中にTEOS等を含む濃厚混合溶液に予めアニオン性界面活性剤をよく溶解しておくこと、次に攪拌操作しながらこの中に分散相を混入して所望する油中水型エマルジョンを形成すること、続いて油中水型エマルジョン内で加水分解と縮重合反応が起こりはじめるので、その反応の進行状態にあわせて攪拌操作を調整することである。重要なのは水または水溶液などの分散相を投入すると、油中水型エマルジョンの形成を開始するとともに、反応を開始するので、時系列に沿って上記の製造方法を進め、その反応の進行に伴って攪拌操作を変更し調製することが大切である。

【0028】特許を受けようとする第8発明は、連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含む濃厚混合溶液にアニオン性界面活性剤をその濃度を調整しながらよく溶解しておく、この混合溶液を攪拌操作しながらこの中に分散相としての水または水溶液を混入して、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成するが、水または水溶液の混入の仕方と攪拌操作の仕方を調整することによって単分散状態になった油中水型エマルジョンの含水率を高くして、その可溶化水が結合水と自由水の二相状態となるまで膨くらませたうえ、当該含水率の高い油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせることにより、外周部が殻で中心部が中空のコア・シェル構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0029】第8発明は、コア・シェル構造のミクロンサイズの球状シリカ粒子を実際に製造する際の作業工程に沿って、時系列に製造手順を具体化した製造する方法である。この製造法上の主なポイントは、混入するアニオン性界面活性剤の濃度を調整すること、攪拌操作しながら水または水溶液を混入して油中水型エマルジョンを形成する際、その含水率を高くしていくが、その可溶化水が結合水と自由水の二相となるまで膨くらませることである。油中水型エマルジョンをミクロンサイズに大きくし、中央部に中空を形成するには、このポイントが必須条件である。

【0030】特許を受けようとする第9発明は、連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含む混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水を可溶化した油中水型エマルジョンを形成し、その油中水型エマルジョンに内包した可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせ、ミクロンサイズの球状

シリカ粒子を合成するようにするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法において、連続相および/または分散相に可溶性酸性物質を触媒として添加することにより短い反応時間で安定にミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とする第5発明、第6発明、第7発明又は第8発明に記載するミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0031】第9発明は、連続相や分散相に触媒として酸性物質を添加することにより、加水分解および縮重合反応の反応時間を短くても安定したミクロンサイズの球状シリカ粒子となす製造法である。当該加水分解と縮重合はその反応が遅く、従来、反応時間として4～8日間かかっていた。これに対し、本発明の触媒を使用した製造法では、約40～90時間（好ましくは60～70時間）と大幅に短い反応時間で安定的にミクロンサイズの球状シリカ粒子を製造することができるようになったものである。

【0032】当該触媒は、連続相または分散相に可溶性酸性物質であれば、例えば塩酸、硝酸など無機性の酸性物質であっても、酢酸、カルボン酸など有機性の酸性物質であっても良い。尚、その触媒の濃度は、粒子径サイズに大きな差が見られず、収量の体積がほぼ一定である。但し、触媒の濃度が高いほど、シリカ粒子の殻が厚く密な構造になるので、粒子の重量が重くなる。

【0033】また、当該触媒の添加方法は、次の3通りの場合分けが可能である。

- ①連続相に可溶の酸性物質を触媒として添加する方法。
- ②分散相に可溶の酸性物質を触媒として添加する方法。
- ③連続相には、それに可溶の酸性物質を触媒として添加し、分散相に可溶の酸性物質を触媒として添加する方法。

いずれの場合も攪拌操作を注意することにより、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成することができる。

【0034】特許を受けようとする第10発明は、連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含む混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水を可溶化した油中水型エマルジョンを形成し、その油中水型エマルジョンに内包した可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせ、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成するようにするミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法において、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成する際の攪拌操作は、高回転にし、その含水率の高い油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応を進行させる際の攪拌操作は、反応初期の液-液状態では高回転に、反応中期の粒子形成過程では回転数を段階的に落とし、反応終期の固-液状態ではエージングすることにより、収率よくミクロンサイズ

の球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とする第5発明、第6発明、第7発明又は第8発明に記載するマイクロサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0035】本発明において粒度分布のせまいマイクロサイズの球状シリカ粒子を再現性よく確実に球状となし、しかも収率よく調製するためには、各工程や反応時間の経過とともに、攪拌操作の調製が大切である。第10発明は、この攪拌操作の好ましい条件を要部とした発明である。

【0036】特許を受けようとする第11発明は、連続相としての極性の低い有機溶媒中に反応物質であるテトラアルコキシシランを含有させた混合溶液と、分散相としての水または水溶液と、アニオン性界面活性剤とを混合して、攪拌操作することにより、連続相中に分散相の水を可溶化した油中水型エマルジョンを形成し、その油中水型エマルジョンに内包した可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせ、マイクロサイズの球状シリカ粒子を合成するようにするマイクロサイズの球状シリカ粒子の製造法において、連続相および／または分散相に可溶な酸性物質を触媒として添加するとともに、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成する際の攪拌操作は、高回転にし、その含水率の高い油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応を進行させる際の攪拌操作は、反応初期の液-液状態では高回転に、反応中期の粒子形成過程では回転数を段階的に落とし、反応終期の固-液状態ではエージングすることにより、短い反応時間で収率よく安定したマイクロサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたことを特徴とする第5発明、第6発明、第7発明又は第8発明に記載するマイクロサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0037】当該11発明は、酸性触媒を用い、攪拌操作を工夫することにより、短い反応時間で収率よく安定的に粒度のそろったマイクロサイズの球状シリカ粒子を合成するようにしたマイクロサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0038】特許を受けようとする第12発明は、反応物質であるテトラアルコキシシランが、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランのいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする第4発明、第5発明、第6発明、第7発明、第8発明、第9発明、第10発明又は第11発明に記載のマイクロサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0039】特許を受けようとする第13発明は、アニオン性界面活性剤が、カルボン酸塩型、スルホン酸塩型、リン酸塩型のアニオン性界面活性剤のいずれか単独または少なくとも2以上の組み合わせであることを特徴とする第4発明、第5発明、第6発明、第7発明、第8発明、第9発明、第10発明又は第11発明に記載のミ

クロンサイズの球状シリカ粒子の製造法である。

【0040】第13発明において使用されるアニオン性界面活性剤は、もちろんスルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム(AOT)に限定されるものではなく、複数種組み合わせて使用することも可能である。

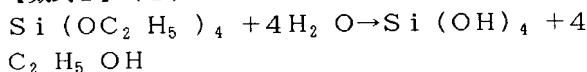
【0041】

【実施例】以下、本願発明を実施例に基づいて詳細に説明する。本願発明は、前述したように反応物質であるテトラアルコキシシラン(TEOS等)の濃厚溶液を連続相とし、アニオン性の界面活性剤で高い含水率の油中水型エマルジョンの分散相を形成し、その可溶化水を反応場とした一段階の加水分解および縮重合反応で、マイクロサイズ球状シリカ粒子を合成することを特徴とする新しい製造法と、この製造法により出来た新しい構造や特性があるマイクロサイズの球状シリカ粒子である。

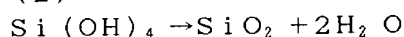
【0042】反応物質であるテトラエトキシシラン(TEOS)と水とで起こす加水分解および縮重合反応とは、それぞれ次の式(1)(2)で示される(数式1)。

【0043】

【数式1】(1)



(2)



【0044】本発明は、前記加水分解および縮重合反応を油中水型エマルジョンを用いた逆ミセル法という新しい製造法によって、一段階の反応で簡便に且つ効率良く調製するものである。この新しい製造法が有効であることを次のような実験により確認した。

【0045】<実験1>実験に使用した試薬は、連続相として、酢酸エチルと反応物質のテトラエトキシシラン(TEOS)を用いた。界面活性剤として、アニオン性のスルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム(AOT)を用いた。分散相として、超純水(ミリポア社製)を使用した。逆ミセルの内殻水への可溶化量を増加することにより油中水型エマルジョンの可溶化水も膨張して、マイクロサイズにすることができることから、含水率( $W_o = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{AOT}]$ )を高い値に設定した条件で合成を行った。これら出発原料の組成は、表1.に示した通りである。

【0046】

【表1】



出発原料の組成	
TEOS	200 ml
酢酸エチル	100 ml
AOT	2.5 g
H <sub>2</sub> O	9 ml
含水率 (Wo)	89 [H <sub>2</sub> O] / [AOT]

【0047】溶液の混合には、6枚羽根ラッシュトン型ディスクタービン翼を用い、予めAOTを、連続相に十分に溶解し、その後、水を添加して反応を開始した。合成時間は、191時間で、室温でおこなった。合成終了後、ポアサイズ1 $\mu$ mのメンブレンフィルターにて、エタノールで洗浄しながら分離、回収した。この粒子を65℃真空で24時間乾燥後、終了の確認を行った。得られた生成粒子については、走査型電子顕微鏡により形状の観察および粒子径の測定を行い、更に球状シリカ粒子のIRスペクトルと電子分光計(ESCA)による深さ方向の分析を行ってシリカ粒子の組成と構造の分析を行った。また、本実験では、出発組成を一定にし、かわりに水投入後の攪拌条件をいろいろ変えて合成をおこなった。当該ミクロンサイズの球状シリカ粒子の具体的な製造手順を示したのが図1である。

【0048】実験の結果は、本願発明に係るミクロンサイズの球状シリカ粒子の製造法において、球状シリカ粒子を確実に合成、調製するためには、攪拌操作が重要な条件である。特に分散相である水を投入後の翼回転速度を反応の進行と共に段階的に落とし、さらにエージングすることにより、収率48.1%の球状シリカ粒子を調製することが出来た。その攪拌操作のパターンは、図2に示すように、当初の第1段階では、130rpmで1時間半攪拌し、第2段階では、90rpmで15時間不連続攪拌(2分攪拌-2分間停止の繰り返し)し、第3段階では、60rpmで124時間半の不連続攪拌(2分攪拌-2分間停止の繰り返し)をし、最後の第4段階では50時間エージングを行った(全反応時間191時間)。この攪拌操作条件下で出来た球状シリカ粒子を顕微鏡で確認し(図3)、これを計測したところ平均粒子径3.5 $\mu$ mであった(図4)。その結果、油中水型エマルジョンをTEOSの加水分解・縮重合の反応場とすることによって、一度の反応でミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成し調製することが出来ることを確認した。尚、水を添加後、連続的な強攪拌条件で合成を行ったり、アンモニアなどの塩基性触媒を添加して反応速度が増大した場合には、球状シリカ粒子を合成できず、不定形凝集体が生成した。

【0049】次に、上記実験で得られたミクロンサイズ

の球状シリカ粒子の構造と特性を調べた。図5は、球状シリカ粒子のキャラクタリゼーション(IRスペクトル)を示し、図6は球状シリカ粒子のケイ素と酸素原子に関する電子分光計(ESCA)による深さ方向の分析結果である。これらの計測結果を分析すると、粒子の殻は、外側ほど緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造であることを確認した。

【0050】即ち、上記実験から、第5発明以下の基本構成である、反応物質のテトラエトキシシラン(TEOS)の濃厚溶液を連続相とし、アニオン性の界面活性剤と水で高い含水率の油中水型エマルジョンの分散相を形成し、その可溶化水を反応場とした一段階の加水分解および縮重合反応によって、ミクロンサイズ球状シリカ粒子を合成することが出来ることを確認した。

【0051】逆ミセルは、図7に示すように親水基部を内側に疎水基部を外側に向けた分子集合体を自発的に形成したものであり、その水溶性物質の可溶化能や界面活性剤分子による隔離機能や均一なナノサイズの可溶化水が存在するところから、逆ミセルを反応場とする微粒子合成法が開発されているが、その場合に合成される微粒子はナノサイズである。従って、この逆ミセルを反応場としてシリカ粒子を合成すると、その粒径はナノサイズにしかならず、ミクロンサイズは出来ないものとされていた。しかるに油中水型エマルジョンは、分子集合体の殻内に多量の可溶化水を内包させたものであり逆ミセルの一態様である。本発明は、この油中水型エマルジョンに内包された可溶化水を反応場として球状シリカ粒子を合成することができないかと発想に基づいて完成したものである。しかも油中水型エマルジョンは、①球状になる、②単分散する、③可溶化水の量によって球状の大きさを簡単に調製出来る、④分散安定性に優れている等の特性があるところから、これを反応場として反応させれば、ミクロンサイズという大きいサイズの球状シリカ粒子を効率良く調製することが出来るのである。

【0052】発明者は、更に、当該油中水型エマルジョンの内包される可溶化水の量を増加し、その含水率(Wo=[水]/[界面活性剤])を高くしていくと、図7(イ)に示すように可溶化水は結合水だけとなっていくが、更に含水率を高くすると図7(ハ)に示すように可溶化水は結合水と自由水の二相となること、及びそのような高い含水率になった際には、可溶化水がミクロンサイズになる点に着目した。また、油中水型エマルジョンを二相となるまでその含水率の高めるように調整し、その油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応をさせると、中心部の自由水の部分は反応せず、コア・シェル構造の単分散ミクロンサイズの球状シリカ粒子が合成されることに着目した。つまり、第6発明と、第8発明を実施確認した。尚、界面活性剤がAOTである場合、油中水型エマルジョンの含水率(Wo)が12以下の場合には、可溶化水は結合水だ

けとなるが、含水率(Wo)が12以上になると可溶化水は結合水と自由水の二相となることは確認されている(Hanser et al., 1989; Maitra et al., 1989; Kawai et al., 1992)。即ち、これらの知見に基づき、含水率を調整し、油中水型エマルジョンの可溶化水を二相モデルにすることにより、容易にコア・シェル構造の単分散マイクロサイズの球状シリカ粒子を合成することが出来ることが分かった。

【0053】このように連続相の中に分散相の油中水型エマルジョンを設計通りに分散形成するには、連続相を形成する極性の低い有機溶媒や反応物質であるテトラアルコキシシランの種類や量の選定、アニオン性界面活性剤の種類や濃度や量の選定、分散相の水や水溶液の添加量の選定、含水率の調整などが、調整条件である。例えば、界面活性剤AOTの場合、その添加量は、油中水型エマルジョン構成原料全体に対し0.05～2.00重量%程度を添加するのが好ましく、反応物質のTEOSを含有する連続相の重量百分率は、70～99%程度の範囲に保持される事が好ましい。

【0054】また、油中水型エマルジョンの望ましい形成と反応の進行のためには、常温下で充分目的を達成できるが、場合によっては、粒度のそろった球状シリカ粒子を製造することが可能な限り反応速度を大にするため加熱しても構わない。

【0055】次に、本発明に係る製造法においては、油中水型エマルジョンの望ましい形成と反応の進行のためには、攪拌操作が非常に重要である。以下その攪拌操作について説明する。図8は、前記実験合成で使用した攪拌装置の構成を示す説明側面である。図中1は、モーター、2は攪拌翼でラッシュトン型の6枚のディスクタービン翼を有しており、3は攪拌槽である。当該装置は、攪拌槽3内に出発原料を投入し、モーター1により攪拌翼を回転することにより攪拌操作するものである。

【0056】本発明に係る製造法においては、当該攪拌装置を用いての攪拌操作は、先ず、連続相中に分散相の水または水溶液を可溶化した油中水型エマルジョンを形成する際の攪拌操作は、高回転にする。次に、その含水率の高い油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として加水分解および縮重合反応を進行させる際の攪拌操作は、反応初期の液-液状態では高回転に、反応中期の粒子形成過程では回転数を段階的に落とし、反応終期の固-液状態ではエージングする。このようにするとマイクロサイズの球状シリカ粒子を再現性良く調製でき、また収率も向上する(図3)。これによって当該第8発明を確認した。特に、後者の反応時の攪拌操作条件は、マイクロサイズの球状シリカ粒子の合成収率や粒子形状に大きな影響を与え、連続攪拌で合成した場合、収率が低下したり、球状シリカ粒子が調製出来ず、不定形凝集体が生成したりする(図12)。

【0057】それから、本願発明に係る製造法で調製さ

れたマイクロサイズの球状シリカ粒子の回収に当たっては常法に従い、例えば回収すべきシリカ粒子の大きさに見合った孔径(ポアサイズ1.0 $\mu$ m)を有するメイブレンフィルターにて濾過・回収した。濾過回収したマイクロサイズの球状シリカ粒子をフィルター上に得て、適宜原料を溶解し得る洗浄剤、例えばエタノールで挟雑物を取り除き、製品とした。そのままでは、外周部が殻で中心部の中空に水または水溶液が内包した状態となり、第4発明の内殻水内包型マイクロサイズの球状シリカ粒子を得ることが出来た。また、回収したマイクロサイズの球状シリカ粒子を使用目的に応じて65℃の真空で24時間乾燥して、第2発明のコア・シェル構造のマイクロサイズの球状シリカ粒子を得ることができた。

【0058】次に、本願発明の製造法で得た球状シリカ粒子の構造や特性を計測、分析した。先ず、回収し24時間乾燥した球状シリカ粒子を走査型電子顕微鏡写真により形状および粒子径を調査した(図3)。それによると、調製した球状シリカ粒子は、一部に微小な不定形微粒子が存在するものの、平均粒径は3.5 $\mu$ mで、ほとんどがマイクロサイズの球状シリカ粒子であることを確認した。尚、その粒度分布は図4に示す通りであった。

【0059】更に、得たマイクロサイズの球状シリカ粒子についてキャラクタリゼーション(IRスペクトル)を調査した結果が図5である。図中横軸が波数、縦軸が透過率である。1100, 800 $\text{cm}^{-1}$ および460 $\text{cm}^{-1}$ (カイザー)付近にシリカのシロキサン骨格に基づく吸収が見られ、また、3600 $\text{cm}^{-1}$ (カイザー)付近にシラノールに基づく吸収があり、シリカ特有の吸収スペクトルを示していることを確認できた。

【0060】更に、得たマイクロサイズの球状シリカ粒子のケイ素と酸素原子に関する電子分光計(ESCA)による深さ方向の分析を行った。横軸はスパッタ時間、縦軸は光電子のカウント数である。スパッタ速度は、3[nm/min]で、その他の分析条件は、図5に示した通りである。この分析結果より球状シリカ粒子は、殻の外側ほど緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造であることを確認した。

【0061】更に又、第6発明および第8発明の製造法で得た球状シリカ粒子をカッティングした電子顕微鏡写真を図9、図10に示す。これにより得た球状シリカ粒子は、中央部が中空のコア・シェル構造であることが確認された。また、当該球状シリカ粒子の殻は、外側ほど緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造であることを確認し、前記電子分光計(ESCA)の分析結果と一致した。

【0062】<実験2>室温の窒素雰囲気下で、フラスコに反応物質のTEOSとして $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を80.0mlを仕込み、マグネチックスターラーで連続攪拌しながら、界面活性剤としてAOTを1.00gを加え、さらに水3.50mlを加え油中水型エマルジョンを形成するとともに反応を開始させた。当該水は1

8MΩ・cm、総有機炭素含有量10ppb以下の純水（日本ミリポア株式会社製）を使用した。純水の添加から1時間経過後、攪拌操作を徐々にゾルの偏在をなくす程度まで弱めながら2日間攪拌しながら反応を継続して停止した。さらに2日間放置しエージングシタ後に回収した。反応終了後フラスコ内容物をエバポレータで室温下において濃縮した。得られた球状シリカ粒子を、更に真空乾燥器に移し真空下の65℃で24時間乾燥し、更に200℃で2時間乾燥した。こうして得た残渣の回収量は5.5gであった。この数値は、理論回収量に対する収率は85%であった。

【0063】走査型電子顕微鏡によって生成された球状シリカ粒子の形状観察を行った結果、平均粒径3~4μmのミクロンサイズに粒度のそろった球状シリカ粒子が調製されていることを確認した（図11）。これは、油中水型エマルジョンを用い、その可溶化水を反応場とした一段階の反応（加水分解と重縮合反応）で、ミクロンサイズ球状シリカ粒子を合成したものである。

【0064】＜実験3＞次に、酸性物質を触媒として用いて短い反応時間でミクロンサイズ球状シリカ粒子を合成する実験をした。当該実験に使用した試薬は、連続相として、酢酸エチルと反応物質のテトラエトキシシラン

（TEOS）を用い、界面活性剤として、アニオン性のスルホホはく酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム（AOT）を用いた。また分散相として、超純水（ミリポア社製）を使用した。逆ミセルの内殻水への可溶化量を増加させ、油中水型エマルジョンの可溶化水を膨張させて、ミクロンサイズにした条件で合成を行った。これら出発原料の組成は、表1. に示した通りである。

【0065】当該連続相である酢酸エチルとテトラエトキシシラン（TEOS）に、触媒として酢酸（50, 100, 200, 400, 2000ppm）を添加し、超純水（ミリポア社製）を投入後、6枚羽根の攪拌翼を用いて1時間半連続攪拌後、40時間ほど不連続攪拌（2分間攪拌-2分間攪拌停止を繰り返す）しながら、段階的に攪拌速度をさげるようにし、最後に24時間エージングを行った（全反応時間65時間半）（表2.）。その結果は、少量実験のため、一部不定形の粒子が存在したが、安定にミクロンサイズの球状シリカ粒子を合成できた（図13、図14、図15、図16、図17）。同時に、酢酸の濃度は、粒子径のサイズに大きな影響を与えないことも確認できた。

【0066】

【表2】出発原料の組成

No .	TEOS 酢酸エチル		酢酸		AOT		水	含水率	収率
	[ml]	[ml]	[g]	[ppm]	[g]	[ml]	[H <sub>2</sub> O] / [AOT]	[%]	
971119 - 1	80	40	0.2280	2000.4	1	3.5	86		53.3
971118 - 1	80	40	0.0456	400.1	1	3.5	86		51.0
971118 - 2	80	40	0.0260	228.1	1	3.5	86		51.5
971118 - 3	80	40	0.0134	117.6	1	3.5	86		49.1
971118 - 4	80	40	0.0044	49.9	1	3.5	86		33.2

【0067】＜実験4＞触媒として塩基性触媒を用いて実験3と同様の方法により球状シリカ粒子の合成が出来るか否かを実験した。その出発原料の組成は、表3に示す通りである。本実験では、当該出発組成を用い触媒として塩基性のアンモニア水を連続相に加えて61ppmとなし、超純水（ミリポア社製）を投入後、6枚羽根の攪拌翼を用いて1時間半連続攪拌する。その後、40時

間ほど不連続攪拌（2分間攪拌-2分間攪拌停止を繰り返す）し、更に74時間エージングを行った（全反応時間113時間半）。このように段階的に攪拌速度をさげるパターンで攪拌操作をした結果は、図18に示すように球状のシリカ粒子を得ることはできなかった。

【0068】

【表3】出発原料の組成

No.	TEOS	酢酸エチル	AOT	水	アンモニア	含水率	収率
	[ml]	[ml]	[g]	[ml]	[ppm]	[H <sub>2</sub> O] / [AOT]	
971119-2	80	40	1	3.5	61	86	7.5

【0069】＜実験5＞次に、触媒として酢酸を用いた製造法における攪拌条件の検討をした。連続相に加える酢酸の濃度を200ppmと100ppmとなし、反応温度を23℃と19℃に固定し、6枚羽根の攪拌翼を用

いて攪拌条件を検討した。当該実験5では、十五種類の攪拌パターンについて実施したところ、段階的に攪拌速度をさげることにより、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を調製することができることを確認した。そして当該

実験5における収率は、41.0～56%であり、反応時間は41時間～67時間半であった。これに対し、連続撹拌した実験区では不定形粒子だけが生成し、球状のシリカ粒子が出来なかった。

【0070】また、当該実験5中、最も好ましい実施例（ベスト実施例）は、表4に示すものであった。また、その撹拌パターンは、図19に示すように、当初の第1段階では、170rpmで1時間半撹拌し、第2段階では、90rpmで16時間不連続撹拌（2分撹拌－2分間停止の繰り返し）し、第3段階では24時間エージン

グを行った（全反応時間41時間半）。その結果、合成されたミクロンサイズの球状シリカ粒子の収率は、47.9%であった。また、当該ベスト実施例において合成されたミクロンサイズの球状シリカ粒子を示した顕微鏡写真が図20、図21である。尚、これらから、撹拌操作パターンは、触媒を用いた場合も、触媒を用いない場合も同じ傾向にあることがわかった。

【0071】

【表4】出発原料の組成

No.	TEOS [ml]	酢酸エチル [ml]	酢酸 [g], [ppm]	AOT [g]	水 [ml]	含水率 (H <sub>2</sub> O) / (AOT)	収率 [%]
971125-3	200	100	0.0543, 196.6	2.5	9	89	47.9

【0072】

【効果】本願発明は、反応物質であるテトラアルコキシシランを含んだ混合溶液を連続相とし、水または水溶液を分散相としてアニオン性の界面活性剤で高い含水率の油中水型エマルジョンを形成し、その可溶化水を反応場とした加水分解と重縮合反応で、ミクロンサイズ球状シリカ粒子を合成する製造法と、この製造法により調製された新しい構造や特性があるミクロンサイズの球状シリカ粒子を具現化するものである。

【0073】このように本願発明のミクロンサイズ球状シリカ粒子の製造法は、油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場として一段階の操作と反応で簡便に且つ効率良く、ミクロンサイズの球状シリカ粒子を調製できるようになった。従来は困難とされているミクロンオーダーの単分散球状シリカ粒子を一回の反応、操作で調製することができるため、工業的生産性が飛躍的に向上し、また得られるシリカ粒子は球形度が高いものであるため、商品価値の高い製品を従来より安価に提供できるものである。

【0074】また、本願発明の製造方法により調製されたミクロンサイズの球状シリカ粒子の殻は、外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもっており、その中心部が中空なコア・シェル構造となっていたり、当該中空に水や水溶液を内包した内殻水内包型構造であったり、従来の製法では造ることの出来ない新しい構造や特性がある。これは新しいタイプのミクロンサイズ球状シリカ粒子であり、従来の用途に加えて新しい用途の開発が期待される。

【0075】従って、本願発明の製造法は、前記の新しいタイプのミクロンサイズの球状シリカ粒子を簡便に且つ高収率に調製できる製造方法でもある。

【0076】更に、本願発明は、油中水型エマルジョンの可溶化水を反応場とした加水分解と重縮合反応で、ミクロンサイズ球状シリカ粒子を合成する製造法におい

て、酸性物質を触媒として用いることと、撹拌操作を工夫し段階的に撹拌速度をさげることにより、合成の反応時間が短く、しかも安定的に高収率なミクロンサイズ球状シリカ粒子の調製ができるようにした、新しい製造法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ミクロンサイズ球状シリカ粒子の製造法の具体的手順を示す説明図である。

【図2】 ミクロンサイズ球状シリカ粒子の製造法における撹拌操作条件を示すグラフである。

【図3】 本願発明に係る球状シリカ粒子の製造法（実験例1）により調製されたミクロンサイズの球状シリカ粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】 本願発明に係る球状シリカ粒子の製造法により調製されたミクロンサイズの球状シリカ粒子の粒度分布を示すグラフである。

【図5】 本願発明に係る球状シリカ粒子の製造法により調製されたミクロンサイズの球状シリカ粒子のキャラクタリゼーション（IRスペクトル）を示すグラフである。

【図6】 本願発明に係る球状シリカ粒子の製造法により調製されたミクロンサイズの球状シリカ粒子の電子分光計（ESCA）による分析結果を示すグラフである。

【図7】 逆ミセルと油中水型エマルジョンの構造モデルを示す説明図であり、（イ）は含水率12以下の逆ミセルの構造モデルを示す説明図であり、（ロ）は含水率12の逆ミセルの構造モデルを示す説明図であり、

（ハ）は含水率12以上で可溶化水が二相状態になった構造モデルを示す説明図である。

【図8】 本願発明に係る球状シリカ粒子の製造法に用いる撹拌装置の一実施例の構成を示す側面説明図である。

【図9】 本願発明に係る球状シリカ粒子の製造法（実験1）により調製されたコア・シェル構造のミクロンサ

イズの球状シリカ粒子をカッティングした状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1 0】 本願発明に係る球状シリカ粒子の製造法（実験 1）により調製されたコア・シェル構造のマイクロサイズの球状シリカ粒子をカッティングした状態を示す他の電子顕微鏡写真である。

【図 1 1】 本願発明に係る球状シリカ粒子の製造法（実験 2）により調製されたマイクロサイズの球状シリカ粒子の形状を示す他の電子顕微鏡写真である。

【図 1 2】 本発明に係る製造法においては、当該攪拌装置を用いて連続攪拌操作をしたために球状シリカ粒子が合成できなかった状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1 3】 触媒として約 2 0 0 0 p p m 酢酸を用いて球状シリカ粒子の製造法を実施した際に合成されたマイクロサイズの球状シリカ粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1 4】 触媒として約 4 0 0 p p m 酢酸を用いて球状シリカ粒子の製造法を実施した際に合成されたマイクロサイズの球状シリカ粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1 5】 触媒として約 2 2 8 p p m 酢酸を用いて球状シリカ粒子の製造法を実施した際に合成されたマイクロ

ンサイズの球状シリカ粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1 6】 触媒として約 1 1 8 p p m 酢酸を用いて球状シリカ粒子の製造法を実施した際に合成されたマイクロサイズの球状シリカ粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1 7】 触媒として約 5 0 p p m 酢酸を用いて球状シリカ粒子の製造法を実施した際に合成されたマイクロサイズの球状シリカ粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1 8】 触媒として塩基性触媒を用いて球状シリカ粒子の製造法を実施した際に、球状のシリカ粒子を得ることはできなかった状態を示す電子顕微鏡写真である。

【図 1 9】 実験 5. 中のベスト実施例における攪拌パターンを示す説明図である。

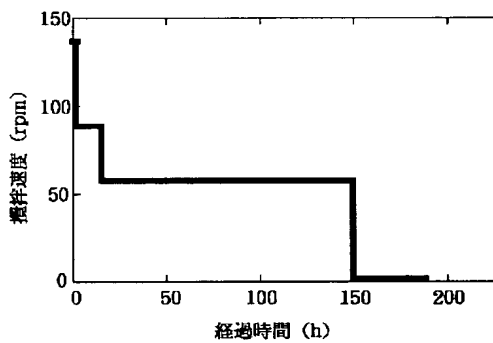
【図 2 0】 実験 5. 中のベスト実施例でのマイクロサイズ単分散球状シリカ粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【図 2 1】 実験 5. 中のベスト実施例でのマイクロサイズ単分散球状シリカ粒子を示す電子顕微鏡写真である。

【符合の説明】

- 1…モーター
- 2…攪拌翼
- 3…攪拌槽

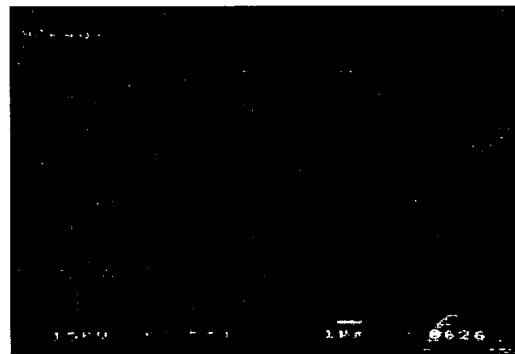
【図 2】



攪拌操作

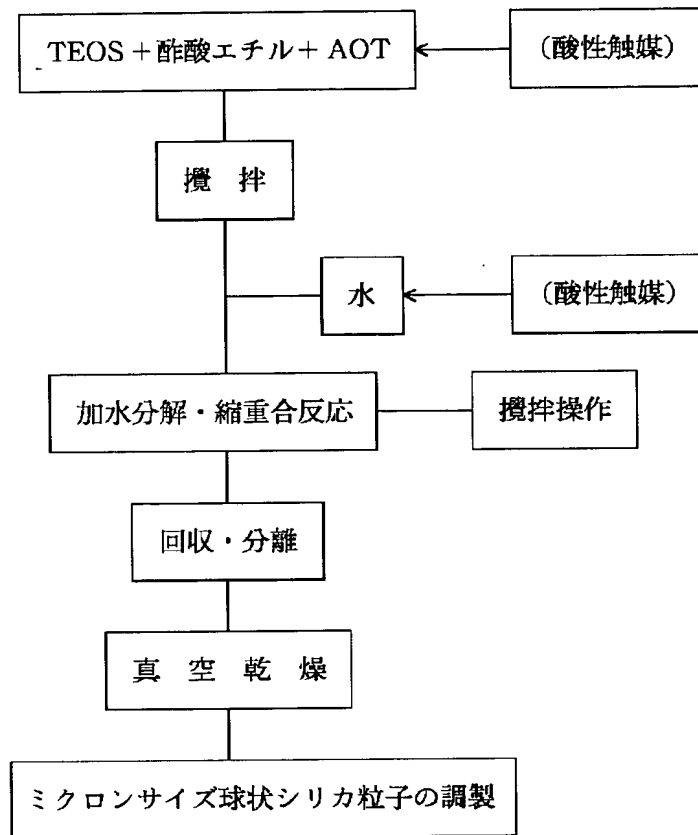
[ rpm ]	[ h ]
130	1.5
90	15.0 (2分 ON - 2分 OFF)
60	124.5 (2分 ON - 2分 OFF)
0	50.0

【図 3】



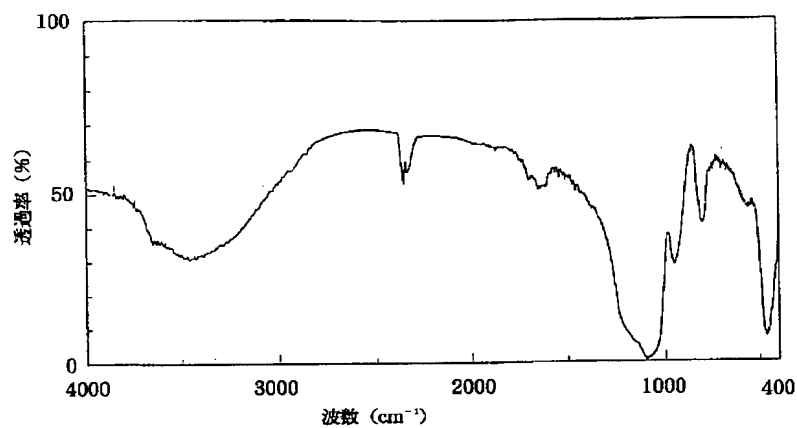
マイクロサイズの球状シリカ粒子の電子顕微鏡写真

【図1】



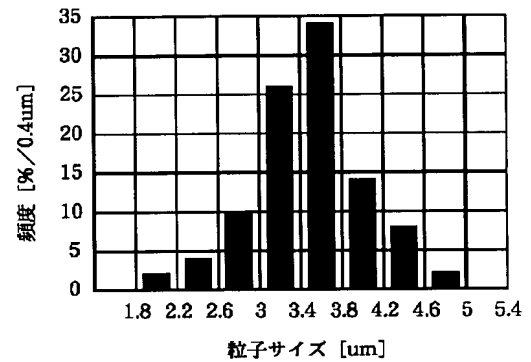
ミクロンサイズ球状シリカ粒子の具体的製造手順

【図5】



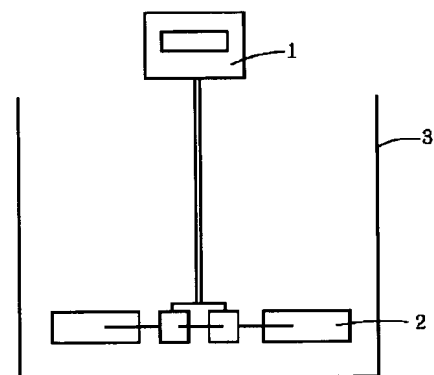
球状シリカ粒子のキャラクタリゼーション  
IR スペクトル (4000~400 $\text{cm}^{-1}$ )

【図4】



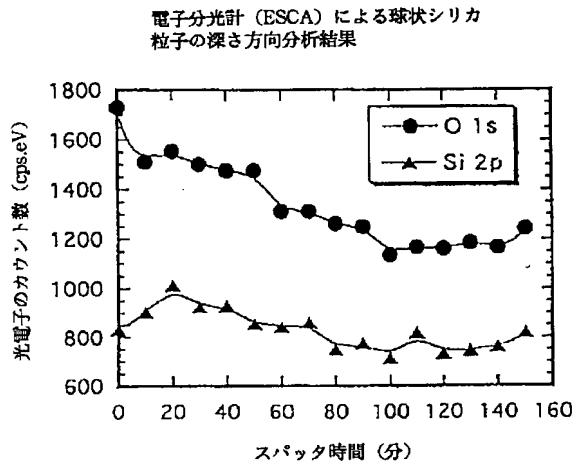
ミクロンサイズの球状シリカ粒子の粒度分布

【図8】



攪拌装置の構成

【図6】

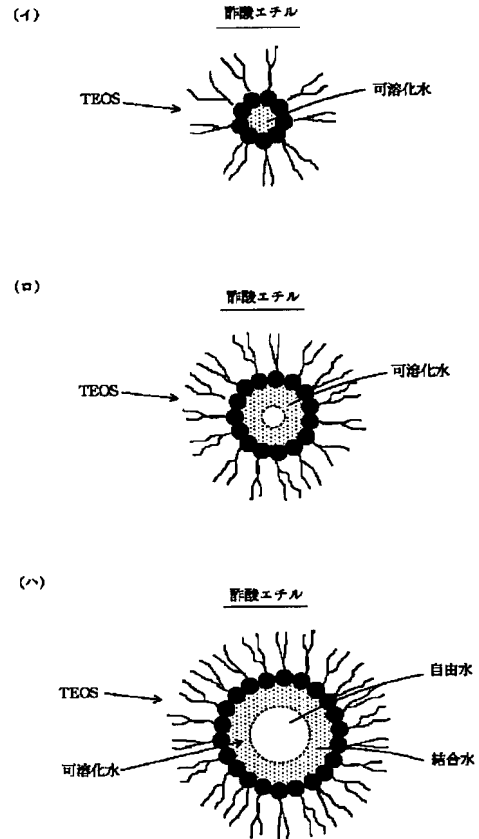


※スパッタ時間でのケイ素と酸素原子の組成  
(スパッタ時間は3ナノメートル/分)

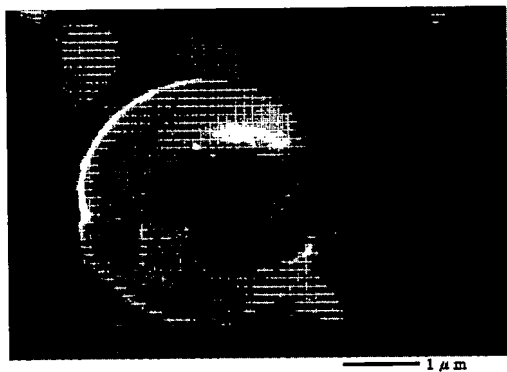
※MgK $\alpha$ 源のX線 (10kV, 30mA)

※アルゴンイオン (2Kv, 20mA) によるスパッタリング  
面積 (10mm  $\phi$ )

【図7】



【図9】



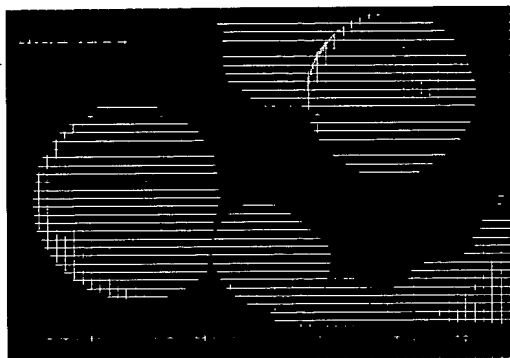
コア・シェル構造の球状シリカ粒子をカッティングした状態を示す  
電子顕微鏡写真

【図10】



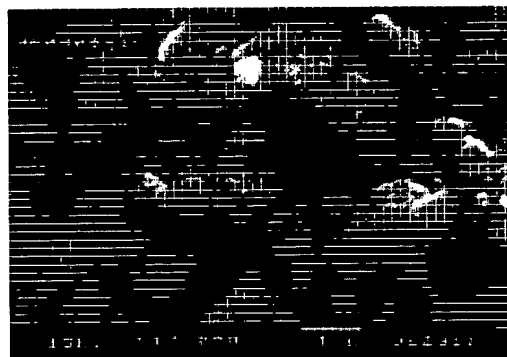
コア・シェル構造の球状シリカ粒子をカッティングした状態を示す  
電子顕微鏡写真

【図11】



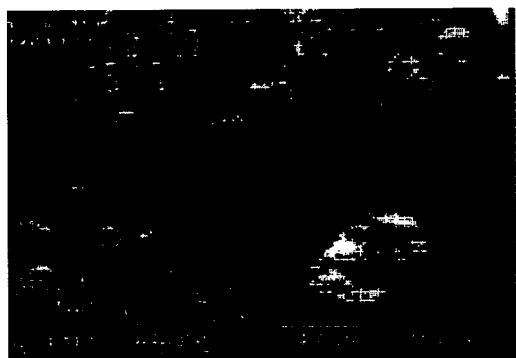
段階的に攪拌操作を調整して合成された球状シリカ粒子の電子顕微鏡写真

【図12】



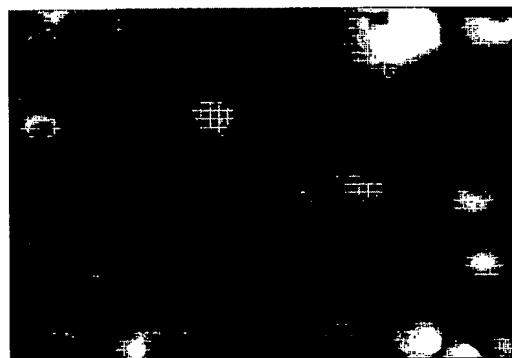
連続攪拌操作により合成された不定形状シリカの電子顕微鏡写真

【図13】



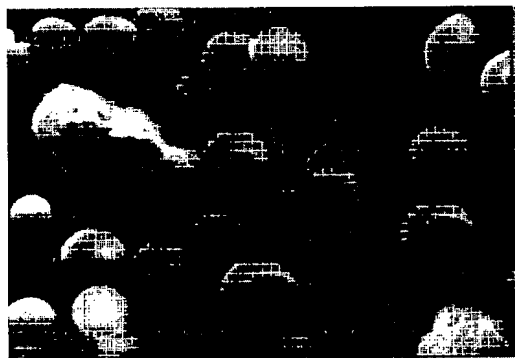
触媒として2000ppmの酢酸を用いた際の球状シリカ粒子の電子顕微鏡写真

【図14】



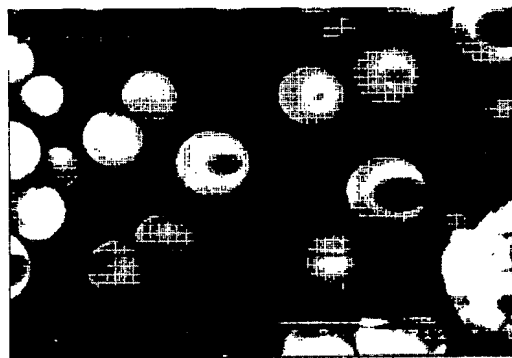
触媒として400ppmの酢酸を用いた際の球状シリカ粒子の電子顕微鏡写真

【図15】



触媒として228ppmの酢酸を用いた際の球状シリカ粒子の電子顕微鏡写真

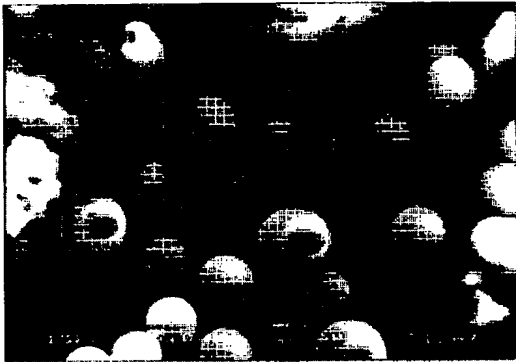
【図16】



触媒として118ppmの酢酸を用いた際の球状シリカ粒子の電子顕微鏡写真

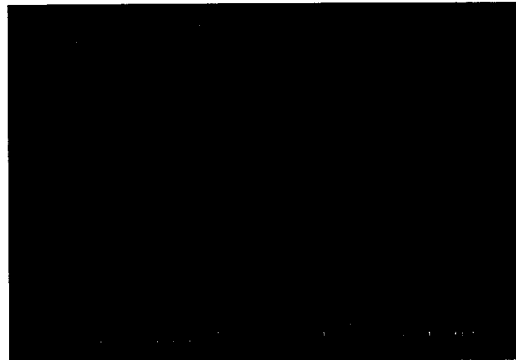


【図17】



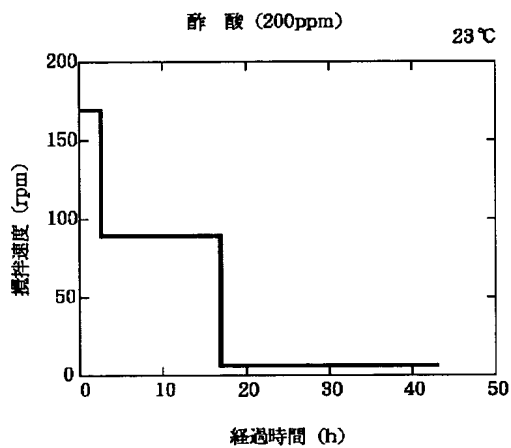
触媒として50ppmの酢酸を用いた際の球状シリカ粒子の電子顕微鏡写真

【図18】



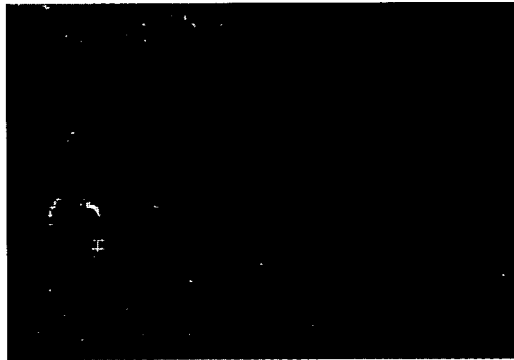
塩基性触媒としてアンモニア水を用いた際の不定形状シリカの電子顕微鏡写真

【図19】



実験5のベスト実施例の攪拌パターン

【図20】



実験5のベスト実施例のミクロンサイズ球状シリカ粒子の電子顕微鏡写真

【図21】



実験5のベスト実施例のミクロンサイズ球状シリカ粒子の電子顕微鏡写真